

Rec'd PCT/PTO 03 JAN 2005

REC'D 15 AUG 2003

PCT/JP03/08353

WIPO

PCT

01.07.03

10/519914

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 9月27日  
Date of Application:

出願番号 特願2002-283447  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP2002-283447]

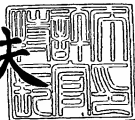
出願人 キヤノン株式会社  
Applicant(s):

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月 1日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3061505

【書類名】 特許願

【整理番号】 4801011

【提出日】 平成14年 9月27日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 B41M 5/00

【発明の名称】 ブロックポリマー化合物、それを含有する組成物、インク組成物、該インク組成物を用いた画像形成方法及び画像形成装置

【請求項の数】 19

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社  
内

【氏名】 池上 正幸

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社  
内

【氏名】 佐藤 公一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社  
内

【氏名】 中澤 郁郎

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社  
内

【氏名】 須田 栄

【発明者】

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社  
内

【氏名】 椿 圭一郎

## 【特許出願人】

【識別番号】 000001007  
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
【氏名又は名称】 キヤノン株式会社  
【代表者】 御手洗 富士夫  
【電話番号】 03-3758-2111

## 【代理人】

【識別番号】 100090538  
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社  
内  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 西山 恵三  
【電話番号】 03-3758-2111

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100096965  
【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会  
社内  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 内尾 裕一  
【電話番号】 03-3758-2111

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011224  
【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 9908388

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ブロックポリマー化合物、それを含有する組成物、インク組成物、該インク組成物を用いた画像形成方法及び画像形成装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 3 つ以上のブロックセグメントを持つブロックポリマーであって、該ブロックポリマーの少なくとも 1 つのブロックセグメントは、側鎖に脂肪族カルボン酸、脂肪族カルボン酸エステルおよび脂肪族カルボン酸塩から選ばれる少なくとも 1 種を有する繰り返し単位構造を有することを特徴とするブロックポリマー化合物。

【請求項 2】 両親媒性である請求項 1 記載のブロックポリマー化合物。

【請求項 3】 3 つのブロックセグメント A、B 及び C を持つブロックポリマーであって、A 成分が疎水性セグメント、B 成分が親水性セグメント、C 成分が側鎖に脂肪族カルボン酸、脂肪族カルボン酸エステルおよび脂肪族カルボン酸塩から選ばれる少なくとも 1 種を有する繰り返し単位構造を含有するセグメント、であることを特徴とするブロックポリマー化合物。

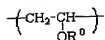
【請求項 4】 3 つのブロックセグメント A、B、C を持つブロックポリマーであって、A 成分が疎水性セグメント、B 成分が疎水性セグメント、C 成分が側鎖に脂肪族カルボン酸、脂肪族カルボン酸エステルおよび脂肪族カルボン酸塩から選ばれる少なくとも 1 種を有する繰り返し単位構造を含有するセグメント、であることを特徴とするブロックポリマー化合物。

【請求項 5】 ポリビニルエーテル構造を繰り返し単位構造として含有する請求項 1 乃至 4 記載のいずれかに記載のブロックポリマー化合物。

【請求項 6】 前記側鎖に脂肪族カルボン酸、脂肪族カルボン酸エステルまたは脂肪族カルボン酸塩を有する繰り返し単位構造が下記の一般式 (1) で表される繰り返し単位である請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載のブロックポリマー化合物。

【外 1】

一般式 (1)

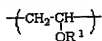


(式中、 $\text{R}^0$ は $-\text{X}-(\text{COOH})_r$ 、 $-\text{X}-(\text{COOR}^{10})_r$ 、 $-\text{X}-(\text{OO}-\text{M})_r$ を表す。 $\text{X}$ は炭素数1から20までの直鎖状、分岐状または環状のアルキレン基、または $-(\text{CH}(\text{R}^2)-\text{CH}(\text{R}^3)-\text{O})_p-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}_3-r$ もしくは $-(\text{CH}_2)_m-(\text{O})_n-(\text{CH}_2)_q-\text{CH}_3-r$ または、それらのメチレン基の少なくとも一つがカルボニル基で置換された構造を表す。 $r$ は1または2を表す。 $p$ は1から18までの整数を表す。 $m$ は0から36までの整数を表す。 $n$ は1または0を表す。 $q$ は0から18の整数を表す。 $\text{R}^{10}$ はアルキル基を表す。 $\text{M}$ は一価または多価のカチオンを表す。 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ はアルキル基を表す。 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は同じでも又は異なってもよい。)

【請求項7】 下記の一般式(2)で表される繰り返し単位を含有する請求項1乃至6のいずれかの項に記載のブロックポリマー化合物。

【外2】

一般式(2)



(式中、 $\text{R}^1$ は炭素数1から18までの直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、 $-\text{Ph}$ 、 $-\text{Pyr}$ 、 $-\text{Ph}-\text{Ph}$ 、 $-\text{Ph}-\text{Pyr}$ 、 $-(\text{CH}(\text{R}^5)-\text{CH}(\text{R}^6)-\text{O})_p-\text{R}^7$ および $-(\text{CH}_2)_m-(\text{O})_n-\text{R}^7$ から選ばれ、芳香環中の水素原子は炭素数1から4の直鎖状または分岐状のアルキル基と、また芳香環中の炭素原子は窒素原子とそれぞれ置換していてもよい。

$p$ は1から18の整数、 $m$ は1から36の整数、 $n$ は0または1である。 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ はそれぞれ独立に水素原子もしくは $-\text{CH}_3$ である。 $\text{R}^7$ は水素原子、炭素数1から18までの直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、 $-\text{Ph}$ 、 $-\text{Pyr}$ 、 $-\text{Ph}-\text{Ph}$ 、 $-\text{Ph}-\text{Pyr}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{CH}_2\text{CHO}$ 、 $-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{COOR}^8$ からなり、 $\text{R}^7$ が水素原子以外である場合、 $\text{R}^7$ 中の炭素原子に結合している水素原子は炭素数1から4の直鎖状または分岐状のアルキル基または $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ と、ま

た芳香環中の炭素原子は窒素原子とそれぞれ置換することができる。R<sup>8</sup>は水素原子または炭素数1から5のアルキル基である。Phはフェニル基、Py rはピリジル基を表わす。)

【請求項8】 疎水性のブロックセグメント及び親水性のブロックセグメントを有するトリブロックポリマーであって、少なくとも一つの刺激応答性ブロックセグメントを有する請求項1乃至7のいずれかの項に記載のブロックポリマー化合物。

【請求項9】 請求項1乃至8のいずれかに記載のブロックポリマー化合物、溶媒または分散媒、および機能物質を含有することを特徴とするポリマー含有組成物。

【請求項10】 前記機能物質が前記ブロックポリマー化合物に内包されている請求項9記載のポリマー含有組成物。

【請求項11】 前記機能物質が色材である請求項9または10記載のポリマー含有組成物。

【請求項12】 請求項9乃至11のいずれかに記載のポリマー含有組成物からなることを特徴とするインク組成物。

【請求項13】 前記インク組成物がインクジェット用インク組成物である請求項12に記載のインク組成物。

【請求項14】 前記請求項9から13いずれかの組成物に、水素イオンまたは金属カチオンを接触することにより、該組成物を増粘する方法。

【請求項15】 請求項12または13に記載のインク組成物を使用することを特徴とする画像形成方法。

【請求項16】 インク吐出部からインクを吐出して被記録媒体上に付与して記録を行う画像形成方法において、前記インクが請求項12または13に記載のインク組成物であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項17】 前記インク吐出部からのインクの吐出はインクに熱エネルギーを作用させて行う請求項16に記載の画像形成方法。

【請求項18】 前記請求項14に記載の増粘方法を利用した、請求項15から17いずれかに記載の画像形成方法。

【請求項 19】 請求項 15 乃至 18 のいずれかの項に記載の画像形成方法を用いて被記録媒体に画像を形成することを特徴とする画像形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、各種機能材料として有用で、新規なブロックポリマー化合物、それを含有するポリマー含有組成物、インク組成物、該インク組成物を用いた画像形成方法および画像形成装置に関する。

【0002】

【背景技術】

機能物質を含有する水性分散材料には、従来から機能性材料として、除草剤、殺虫剤等の農薬、抗がん剤、抗アレルギー剤、消炎剤等の医薬、また着色剤を有するインク、トナー等の色材が良く知られている。近年、デジタル印刷技術は非常な勢いで進歩している。このデジタル印刷技術は、電子写真技術、インクジェット技術と言われるものがその代表例であるが、近年、オフィス、家庭等における画像形成技術としてその存在感をますます高めてきている。

【0003】

インクジェット技術はその中でも直接記録方法として、コンパクト、低消費電力という大きな特徴がある。また、ノズルの微細化等により急速に高画質化が進んでいる。インクジェット技術の一例は、インクタンクから供給されたインクをノズル中のヒーターで加熱することでインク中に膜沸騰を生じさせ、その圧力でインクを吐出させて記録媒体に画像を形成させるという方法である。他の例はピエゾ素子を振動させることでノズルからインクを吐出させる方法である。

【0004】

これらの方法に使用されるインクは通常染料水溶液が用いられるため、色の重ね合わせ時にじみが生じたり、記録媒体上の記録箇所紙の繊維方向にフェザリングと言われる現象が現れたりする場合があった。これらを改善する目的で顔料分散インクを使用することが検討されている（特許文献1）。しかしながら未だなお多くの改善が望まれている状況である。

【0005】

【特許文献1】

米国特許第5085698号明細書

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような背景技術に鑑みてなされたものであり、機能物質を溶媒に良好に分散することができるブロックポリマー化合物を提供するものである。

【0007】

また、本発明は、該ブロックポリマー化合物を含む良好な分散性を有するポリマー含有組成物及びインク組成物を提供するものである。

【0008】

また、本発明は、該組成物を使用した画像形成方法、装置を提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明は、少なくとも3つ以上のブロックセグメントを持つブロックポリマーであって、該ブロックポリマーの少なくとも1つのブロックセグメントは、側鎖に脂肪族カルボン酸、脂肪族カルボン酸エステルおよび脂肪族カルボン酸塩から選ばれる少なくとも1種を有する繰り返し単位構造を含むことを特徴とするブロックポリマー化合物である。

【0010】

また、本発明により、3つのブロックセグメントA、B、Cを持つブロックポリマーであって、A成分が疎水性セグメント、B成分が親水性または疎水性セグメント、C成分が側鎖に脂肪族カルボン酸、脂肪族カルボン酸エステルおよび脂肪族カルボン酸塩から選ばれる少なくとも1種を有する繰り返し単位構造を含有するセグメント、であるブロックポリマー化合物が提供される。

【0011】

また、本発明により、前記ブロックポリマー化合物、溶媒または分散媒、及び機能物質を含有するポリマー含有組成物が提供される。

## 【0012】

また、本発明により、前記ブロックポリマー化合物、溶媒または分散媒、及び色材を含有するインク組成物が提供される。

## 【0013】

また、本発明により、前記組成物に、水素イオンまたは金属カチオンを接触することにより、該組成物を増粘する方法が提供される。

## 【0014】

また、本発明により、前記インク組成物を使用する画像形成方法が提供される。

## 【0015】

また、本発明により、前記インク組成物を被記録媒体に吐出して画像を形成する画像形成装置が提供される。

## 【0016】

## 【発明の実施の形態】

本発明者らは、前記背景技術について鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。

## 【0017】

本発明の第1の発明は、少なくともブロックポリマーの1つのブロックセグメント中に、側鎖に脂肪族カルボン酸または脂肪族カルボン酸エステルまたは脂肪族カルボン酸塩を有する繰返し単位構造を含有する、3つ以上のブロックセグメントを有するブロックポリマー化合物である。

## 【0018】

上記の側鎖に脂肪族カルボン酸または脂肪族カルボン酸エステルまたは脂肪族カルボン酸塩を有する繰返し単位構造における、側鎖と記した意味は、高分子の主鎖に直結する形でなく、何らかの連結基を介して脂肪族カルボン酸または脂肪族カルボン酸エステルまたは脂肪族カルボン酸塩が存在することを意味する。例えば、アクリル酸やメタクリル酸あるいはそれらの誘導体の重合体高分子のように主鎖に直結してカルボン酸またはカルボン酸エステルまたはカルボン酸塩が存在するのではなく、アルキレン基、アルキレンオキシ基等の連結基を介してカ

ルボン酸またはカルボン酸エステルまたはカルボン酸塩が存在する形を言う。

#### 【0019】

連結基は好ましくは主鎖から3原子以上あるものが好ましい。さらに好ましくは5原子以上あるものであり、主鎖から十分にカルボン酸またはカルボン酸エステルまたはカルボン酸塩基が離れることが好ましい。あまりに主鎖に近く直結するような構造では、カルボン酸またはカルボン酸エステルまたはカルボン酸塩基の運動性が制限されることで、分子間、分子内の動くべき相互作用が十分に発揮できない場合があるからである。従って、よりそれら相互作用が動くものとしてフリーのカルボン酸構造、カルボン酸塩の構造が好ましい形として挙げられる。ただしそれらフリーのカルボン酸構造、カルボン酸塩はカルボン酸エステルを加水分解して得られることが多い。このため、カルボン酸エステル構造は、分子内、分子間で相互作用を働かせ得ないにしても、フリーのカルボン酸構造、カルボン酸塩の合成前駆体として非常に有用である。

#### 【0020】

また、本発明のブロックポリマー化合物は、3つ以上のブロックセグメントを有するブロックポリマー化合物である。ブロック構造の形としては、次のような例が挙げられる。ABCというそれぞれのブロックセグメントが異なるトリブロックポリマー、さらにはそれらトリブロック構造に他のポリマーユニットが結合したものも本発明には含まれる。例えばABCDという4つの異なるブロックセグメントを持つものや、ABCAという形のもの、さらにはそれ以上の個数のブロックセグメントを持つブロックポリマーも本発明に含有される。本発明のブロックポリマー化合物は少なくとも3つのブロックセグメントを有することを特徴とする。

#### 【0021】

本発明のブロックポリマー化合物の好ましい形態は両親媒性であるところの高分子化合物である。本発明のブロックポリマー化合物中の少なくとも一つのブロックセグメントが疎媒性で、少なくとも一つのブロックセグメントが親媒性であることで両親媒性が発現する。疎媒性、親媒性の対象としては、水性溶媒が好ましい。言い換えれば本発明のブロックポリマーは疎水セグメントと親水セグメ

ントをそれぞれ少なくとも一つ持つことが好ましい。

### 【0022】

本発明のブロックポリマー化合物のさらに好ましい形態は、相違なる順に並ぶ3つのブロックセグメントA, B, Cを持つブロックポリマーであって、A成分が疎水性セグメント、B成分が親水性または疎水性セグメント、C成分が測鎖に脂肪族カルボン酸、脂肪族カルボン酸エステルおよび脂肪族カルボン酸塩から選ばれる少なくとも1種を有する繰り返し単位構造を含有するセグメント、から高分子化合物である。

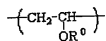
### 【0023】

さらに本発明のブロックポリマー化合物について具体的な例について記載すれば、ポリビニルエーテル構造を繰り返し単位構造として含有するところの化合物が好ましい例として挙げられる。また、前記側鎖に脂肪族カルボン酸、脂肪族カルボン酸エステルまたは脂肪族カルボン酸塩を有する繰り返し単位構造が下記の一般式(1)で表される繰り返し単位であり、該繰り返し単位構造を含有する化合物が好ましい。

### 【0024】

#### 【外3】

一般式(1)

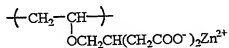
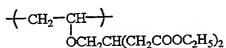
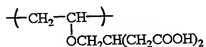
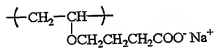
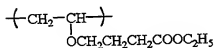
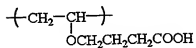
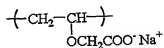
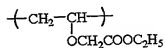
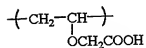


(式中、R<sup>0</sup>は-X-(COOH)<sub>r</sub>、-X-(COOR<sup>10</sup>)<sub>r</sub>、-X-(COO-M)<sub>r</sub>を表す。Xは炭素数1から20までの直鎖状、分岐状または環状のアルキレン基、または-(CH(R<sup>2</sup>)-CH(R<sup>3</sup>)-O)<sub>p</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-CH<sub>3</sub>-<sub>r</sub>もしくは-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-(O)<sub>n</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>-CH<sub>3</sub>-<sub>r</sub>または、それらのメチレン基の少なくとも一つがカルボニル基で置換された構造を表す。rは1から2を表す。pは1から18までの整数を表す。mは0から36までの整数を表す。nは1または0を表す。qは0から18の整数を表す。R<sup>10</sup>はアルキル基を表す。Mは一価または多価のカチオンを表す。R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>はアルキル基を表す。R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>は同じでも又は異なってもよい。)

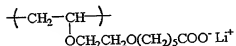
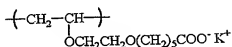
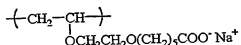
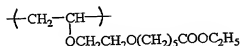
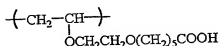
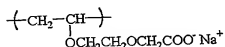
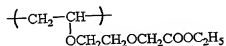
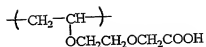
一般式(1)で表される繰り返し単位構造の具体例を以下に挙げる。

【0025】

【外4】



## 【外 5】



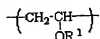
さらに、ポリビニルエーテル構造の具体的な例として好ましく用いられるのが、下記的一般式(2)で表される繰り返し単位を含有するところの化合物である。

。

## 【0 0 2 6】

## 【外 6】

一般式(2)



(式中、R<sup>1</sup>は炭素数1から18までの直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、-Ph、-Pyr、-Ph-Ph、-Ph-Pyr、-(CH(R<sup>5</sup>)-CH(R<sup>6</sup>)-O)<sub>p</sub>-R<sup>7</sup>および-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-(O)<sub>n</sub>-R<sup>7</sup>から選ばれ、芳香環中の水素原子は炭素数1から4の直鎖状または分岐状のアルキル基と、また芳香環中の炭素原子は窒素原子とそれぞれ置換していてもよい。

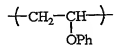
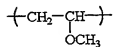
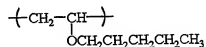
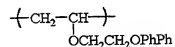
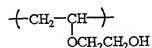
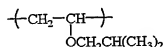
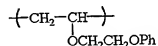
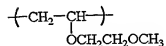
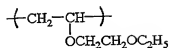
## 【0027】

pは1から18の整数、mは1から36の整数、nは0または1である。R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>はそれぞれ独立に水素原子もしくは-CH<sub>3</sub>である。R<sup>7</sup>は水素原子、炭素数1から18までの直鎖状、分岐状または環状のアルキル基、-Ph、-Py r、-Ph-Ph、-Ph-Py r、-CHO、-CH<sub>2</sub>CHO、-CO-CH=CH<sub>2</sub>、-CO-C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>、-CH<sub>2</sub>COOR<sup>8</sup>からなり、R<sup>7</sup>が水素原子以外である場合、R<sup>7</sup>中の炭素原子に結合している水素原子は炭素数1から4の直鎖状または分岐状のアルキル基または-F、-Cl、-Brと、また芳香環中の炭素原子は窒素原子とそれぞれ置換することができる。R<sup>8</sup>は水素原子または炭素数1から5のアルキル基である。Phはフェニル基、Py rはピリジル基を表わす。）

一般式(2)で表される繰り返し単位構造の具体例としては、以下に記載したものが挙げられる。

## 【0028】

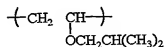
## 【外 7】



(Ph はフェニレン基をあらわす。)

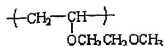
また、本発明のブロックポリマー化合物は、疎水性のブロックセグメント及び親水性のブロックセグメントを有する、3つ以上のブロックセグメントを有するブロックポリマーであって、少なくとも一つの刺激応答性ブロックセグメントを有する化合物であることが好ましい。具体的な例でいえば、前記した疎水性の繰り返し単位例として、

## 【外 8】



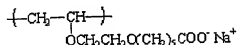
を疎水性ブロックセグメント A として持ち、前記した感温刺激応答性をもつ繰り返し単位例として、

## 【外 9】



を B セグメントとして持ち、さらに前記した繰り返し単位例として、

## 【外 10】



を C セグメントとして持つ ABC トリブロックポリマーがあげられる。

## 【0029】

また、本発明のブロックポリマー化合物の各ブロックセグメントは単一の繰り返し単位からなるものでもよく、複数の繰り返し単位構造からなるものでもよい。複数の繰り返し単位からなるブロックセグメントの例としては、ランダム共重合体や徐々に組成比が変化するグラデュエーション共重合体がある。また、本発明のブロックポリマー化合物は 3 つ以上のブロックセグメントを有するブロックポリマーであり、それらブロックポリマーが他のポリマーにグラフト結合したポリマーであっても良い。

## 【0030】

本発明において、高分子化合物中に含有される一般式 (1) で表される繰り返し単位構造の含有量は、高分子化合物全体に対して 0.01~99mol%、好ましくは 1~90mol% の範囲が望ましい。0.01mol% 未満ではカルボン酸、カルボン酸エステルあるいはカルボン酸塩の働くべき高分子相互作用が不十分な場合があり、99mol% を越えると逆に相互作用が働きすぎて機能が不十分な場合有り好ましくない。

## 【0031】

本発明のブロックポリマー化合物の数平均分子量 (Mn) は、200 以上 1000000 以下であり、好ましく用いられる範囲としては 1000 以上 100000 以下である。1000000 を越えると高分子鎖内、高分子鎖間の絡まりあいが多くなりすぎ、溶剤に分散しにくかったりする。200 未満である場合、分子量が小さく高分子としての立体効果が出にくかったりする場合がある。

各ブロックセグメントの好ましい重合度は3以上10000以下である。さらに好ましくは5以上5000以下である。さらに好ましくは10以上4000以下である。

### 【0032】

また、分散安定性向上、包接性（内包性）向上のためにはブロックポリマーの分子運動性がよりフレキシブルであることが機能性物質の表面と物理的に絡まり親和しやすい点を有しているため好ましい。さらには後に詳述するように被記録媒体上で被覆層を形成しやすい点でもフレキシブルであることが好ましい。このためにはブロックポリマーの主鎖のガラス転移温度 $T_g$ は、好ましくは20℃以下であり、より好ましくは0℃以下であり、さらに好ましくは-20℃以下である。この点でもポリビニルエーテル構造を有するポリマーは、一般にガラス転移点が低く、フレキシブルな特性を有するため、好ましく用いられる。上記した繰り返し単位構造例の場合、ほとんどそのガラス転移温度は-20℃くらいか、それ以下である。

### 【0033】

本発明のブロックポリマー化合物の重合は主にカチオン重合で行なわれることが多い。開始剤としては、塩酸、硫酸、メタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、過塩素酸等のプロトン酸や、 $BF_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $TiCl_4$ 、 $SnCl_4$ 、 $FeCl_3$ 、 $RAICl_2$ 、 $R_1.5AlCl_{1.5}$ （Rはアルキルを示す）等のルイス酸とカチオン源の組み合わせ（カチオン源としてはプロトン酸や水、アルコール、ビニルエーテルとカルボン酸の付加体などが挙げられる。）が例として挙げられる。これらの開始剤を重合性化合物（モノマー）と共存させることにより重合反応が進行し、ブロックポリマー化合物を合成することができる。

### 【0034】

本発明にさらに好ましく用いられる重合方法について説明する。ポリビニルエーテル構造を含むポリマーの合成法は多数報告されているが（例えば特開平11-080221号公報）、青島らによるカチオンリビング重合による方法（特開平11-322942号公報、特開平11-322866号公報）が代表的であ

る。カチオンリビング重合でポリマー合成を行うことにより、ホモポリマーや2成分以上のモノマーからなる共重合体、さらにはブロックポリマー、グラフトポリマー、グラジュエーションポリマー等の様々なポリマーを、長さ(分子量)を正確に揃えて合成することができる。また、他にHI/I<sub>2</sub>系、HCl/SnCl<sub>4</sub>系等でリビング重合を行うこともできる。

#### 【0035】

本発明のブロックポリマー化合物は、高分子の主鎖に直結する形でなく、何らかの連結基を介してカルボン酸またはカルボン酸エステルまたはカルボン酸塩を持つ繰り返し単位構造を含有するブロックセグメントを有することから、高次構造体や高安定分散体を形成するに好適な相互作用を発揮することが出来る。また、3つ以上のブロックセグメントを有することで3つ以上の機能を発揮することが可能である。このため、2つ以下のブロックセグメントからなる高分子化合物に比べより高次で精緻な構造体を形成することも可能である。また、複数のブロックセグメントに似た性質を保持させることにより、その性質をより安定なものとすることも可能である。

#### 【0036】

本発明の第2の発明について説明する。

#### 【0037】

本発明の第2の発明は、溶媒または分散媒、機能物質および前記本発明の第1のブロックポリマー化合物を含有することを特徴とするポリマー含有組成物である。上記のブロックポリマー化合物と色材などの有用な所定の機能を奏する機能物質を含有し、該ブロックポリマー化合物は機能物質等を良好に分散するのに好適に用いることができる。機能物質は液体、固体である場合が好ましく、溶解性の物質であってもよい。例えばオイル、顔料、金属、除草剤、殺虫剤、生体材料、薬、染料や分子性触媒等も用いることができる。

#### 【0038】

また、本発明のポリマー含有組成物中に含有される第一の発明のブロックポリマー化合物は、本発明の組成物の重量に対して、0.2～99質量%であり、好ましくは0.5～70質量%である。0.2質量%未満の場合、機能物質の分散

性が充分でない場合があり、99質量%を越える場合、粘度が高くなりすぎたりする場合がある。また、本発明中の組成物中に含有される機能性物質の含有量は、0.1質量%以上、80質量%以下である。好ましくは0.5質量%以上60質量%以下である。0.1質量%未満の場合、機能性が十分に発現しない場合があり、80質量%を越える場合、分散が充分でない場合がある。

#### 【0039】

さらに、本発明のポリマー含有組成物には、溶媒、分散媒が含有され、分散媒としてバインダー樹脂を用いることも可能である。溶媒または分散媒としては、水、水性溶剤、非水性有機溶剤等を用いることができる。もちろんそれらの混合物も用いることができる。

#### 【0040】

水性溶剤としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールエーテル類、N-メチル-2-ピロリドン、置換ピロリドン、トリエタノールアミン等の含窒素溶媒等を用いることができる。また、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等の一価アルコール類を用いることもできる。非水性有機溶剤としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、トルエン等の炭化水素系溶剤、シクロヘキサノン、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸ブチル等の溶剤も使用可能である。また、オリーブオイル、大豆油、牛脂、豚脂等の天然油脂を使用することもできる。バインダー樹脂としては、スチレンアクリル共重合体、ポリエステル等が例として挙げられる。

#### 【0041】

本発明のポリマー含有組成物中の溶媒、分散媒の含有量は、1質量%以上99質量%以下である。好ましくは10質量%以上95質量%以下である。1質量%未満の場合や99質量%を越える場合、機能物質の分散が充分でない場合がある

## 【0042】

また、本発明のポリマー含有組成物中には、上記以外の成分を含有することを妨げず、紫外線吸収剤、酸化防止剤、安定剤等の添加剤を含有することも可能である。

## 【0043】

本発明のポリマー含有組成物には、特徴的に高分子の主鎖に直結する形でなく何らかの連結基を介して脂肪族カルボン酸または脂肪族カルボン酸エステルまたは脂肪族カルボン酸塩を持つ繰り返し単位構造を含有するブロックセグメントを有する、3つ以上のブロックセグメントを有するブロックポリマー化合物を使用する。このため、高次で精緻な構造体を形成することも可能である。また、複数のブロックセグメントに似た性質を保持させることにより、その性質をより安定なものとすることも可能である。例えば前述したABCトリブロックポリマーを使用して、色材と溶媒としても水を使用して分散液を作成すると、色材をABCブロックポリマーが形成するミセル中に内包させることが可能であり、そのように色材内包型のインク組成物を形成することも可能となる。また、その分散組成物の粒子の粒径も非常に揃った均一なものとすることも可能である。さらにはその分散状態を極めて安定なものとすることも可能である。

## 【0044】

さらに、本発明の組成物の好ましい形態であるインク組成物について説明する。

## 【0045】

本発明のインク組成物に含有される本発明の第1の発明のブロックポリマー化合物の含有量は、0.1質量%以上90質量%以下の範囲で用いられる。好ましくは1質量%以上80質量%以下である。インクジェットプリンター用としては、好ましくは1質量%以上30質量%以下で用いられる。

## 【0046】

次に、本発明のインク組成物に含有さるブロックポリマー化合物以外の他の成分について詳しく説明する。他の成分には、水、水性溶媒、色材、添加剤等が含

まれる。それらの例は前述したものが例となる。

#### 【0047】

色材としては、代表的に顔料、染料が挙げられる。顔料は、有機顔料および無機顔料のいずれでもよく、インクに用いられる顔料は、好ましくは黒色顔料と、シアン、マゼンタ、イエローの3原色顔料を用いることができる。なお、上記に記した以外の色顔料、無色または淡色の顔料、または金属光沢顔料等を使用してよい。また、本発明において、市販の顔料を用いてもよいし、あるいは新規に合成した顔料を用いてもよい。また、染料と併用して用いても良い。

#### 【0048】

以下に、黒、シアン、マゼンタ、イエローにおいて、市販されている顔料を例示する。

#### 【0049】

黒色の顔料としては、Raven1060、Raven1080、Raven1170、Raven1200、Raven1250、Raven1255、Raven1500、Raven2000、Raven3500、Raven5250、Raven5750、Raven7000、Raven5000 ULTRA II、Raven1190 ULTRA II (以上、コロンビアン・カーボン社製)、Black Pearls L、MOGUL-L、Regal400R、Regal660R、Regal330R、Monarch 800、Monarch 880、Monarch 900、Monarch 1000、Monarch 1300、Monarch 1400 (以上、キャボット社製)、Color Black FW1、Color Black FW2、Color Black FW200、Color Black 18、Color Black S160、Color Black S170、Special Black 4、Special Black 4A、Special Black 6、Printex35、PrintexU、Printex140U、PrintexV、Printex140V (以上デグッサ社製)、No. 25、No. 33、No. 40、No. 47、No. 52、No. 900、No. 2300、MCF-88、MA600、MA7、MA8、MA100 (以上三菱化

学社製)等を挙げることができるが、これらに限定されない。

#### 【0050】

シアン色の顔料としては、C. I. Pigment Blue-1、C. I. Pigment Blue-2、C. I. Pigment Blue-3、C. I. Pigment Blue-15、C. I. Pigment Blue-15:2、C. I. Pigment Blue-15:3、C. I. Pigment Blue-15:4、C. I. Pigment Blue-16、C. I. Pigment Blue-22、C. I. Pigment Blue-60等が挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0051】

マゼンタ色の顔料としては、C. I. Pigment Red-5、C. I. Pigment Red-7、C. I. Pigment Red-12、C. I. Pigment Red-48、C. I. Pigment Red-48:1、C. I. Pigment Red-57、C. I. Pigment Red-112、C. I. Pigment Red-122、C. I. Pigment Red-123、C. I. Pigment Red-146、C. I. Pigment Red-168、C. I. Pigment Red-184、C. I. Pigment Red-202、C. I. Pigment Red-207等が挙げられるが、これらに限定されない。

#### 【0052】

イエローの顔料としては、C. I. Pigment Yellow-12、C. I. Pigment Yellow-13、C. I. Pigment Yellow-14、C. I. Pigment Yellow-16、C. I. Pigment Yellow-17、C. I. Pigment Yellow-74、C. I. Pigment Yellow-83、C. I. Pigment Yellow-93、C. I. Pigment Yellow-95、C. I. Pigment Yellow-97、C. I. Pigment Yellow-98、C. I. Pigment Yellow-114、C. I. Pigment Yellow-128、C. I. Pigment Yellow-129、C

. I. Pigment Yellow-151、C. I. Pigment Yellow-154等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0053】

また、本発明のインク組成物では、水に自己分散可能な顔料も使用できる。水分散可能な顔料としては、顔料表面にポリマーを吸着させた立体障害効果を利用したものと、静電的反発力を利用したものとがあり、市販品としては、CAB-0-JET200、CAB-0-JET300（以上キャボット社製）、Microjet Black CW-1（オリエント化学社製）等が挙げられる。

【0054】

本発明のインク組成物に用いられる顔料は、インク組成物の重量に対して、0.1～50質量%が好ましい。顔料の量が、0.1質量%未満であると、十分な画像濃度を得られなくなり、50質量%を超えると顔料が凝集し分散できなくなる。さらに好ましい範囲としては0.5～30質量%の範囲である。

【0055】

また、本発明のインク組成物では染料も使用することができる。以下に述べるような直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料、食品用色素の水溶性染料、又は分散染料の不溶性色素を用いることができる。

【0056】

例えば、水溶性染料としては、C. I. ダイレクトブラック、-17、-19、-22、-32、-38、-51、-62、-71、-108、-146、-154；C. I. ダイレクトイエロー、-12、-24、-26、-44、-86、-87、-98、-100、-130、-142；C. I. ダイレクトレッド、-1、-4、-13、-17、-23、-28、-31、-62、-79、-81、-83、-89、-227、-240、-242、-243；C. I. ダイレクトブルー、-6、-22、-25、-71、-78、-86、-90、-106、-199；C. I. ダイレクトオレンジ、-34、-39、-44、-46、-60；C. I. ダイレクトバイオレット、-47、-48；C. I. ダイレクトブラウン、-109；C. I. ダイレクトグリーン、-59等の直接染料、

C. I. アシッドブラック, -2, -7, -24, -26, -31, -52, -63, -112, -118, -168, -172, -208; C. I. アシッドイエロー, -11, -17, -23, -25, -29, -42, -49, -61, -71; C. I. アシッドレッド, -1, -6, -8, -32, -37, -51, -52, -80, -85, -87, -92, -94, -115, -180, -254, -256, -289, -315, -317; C. I. アシッドブルー, -9, -22, -40, -59, -93, -102, -104, -113, -117, -120, -167, -229, -234, -254; C. I. アシッドオレンジ, -7, -19; C. I. アシッドバイオレット, -49等の酸性染料、

C. I. リアクティブブラック, -1, -5, -8, -13, -14, -23, -31, -34, -39; C. I. リアクティブイエロー, -2, -3, -13, -15, -17, -18, -23, -24, -37, -42, -57, -58, -64, -75, -76, -77, -79, -81, -84, -85, -87, -88, -91, -92, -93, -95, -102, -111, -115, -116, -130, -131, -132, -133, -135, -137, -139, -140, -142, -143, -144, -145, -146, -147, -148, -151, -162, -163; C. I. リアクティブレッド, -3, -13, -16, -21, -22, -23, -24, -29, -31, -33, -35, -45, -49, -55, -63, -85, -106, -109, -111, -112, -113, -114, -118, -126, -128, -130, -131, -141, -151, -170, -171, -174, -176, -177, -183, -184, -186, -187, -188, -190, -193, -194, -195, -196, -200, -201, -202, -204, -206, -218, -221; C. I. リアクティブブルー, -2, -3, -5, -8, -10, -13, -14, -15, -18, -19, -21, -25, -27, -28, -38, -39, -40, -41, -49, -52, -63, -71, -72, -74, -75, -77, -78, -79, -89, -100, -101, -104, -105, -119, -122,

-147, -158, -160, -162, -166, -169, -170, -171, -172, -173, -174, -176, -179, -184, -190, -191, -194, -195, -198, -204, -211, -216, -217; C. I. リアクティブオレンジ, -5, -7, -11, -12, -13, -15, -16, -35, -45, -46, -56, -62, -70, -72, -74, -82, -84, -87, -91, -92, -93, -95, -97, -99; C. I. リアクティブバイオレット, -1, -4, -5, -6, -22, -24, -33, -36, -38; C. I. リアクティブグリーン, -5, -8, -12, -15, -19, -23; C. I. リアクティブブラウン, -2, -7, -8, -9, -11, -16, -17, -18, -21, -24, -26, -31, -32, -33等の反応染料;

C. I. ペーシックブラック, -2; C. I. ペーシックレッド, -1, -2, -9, -12, -13, -14, -27; C. I. ペーシックブルー, -1, -3, -5, -7, -9, -24, -25, -26, -28, -29; C. I. ペーシックバイオレット, -7, -14, -27; C. I. フードブラック, -1, -2等が挙げられる。

#### 【0057】

なお、これら上記の色材の例は、本発明のインク組成物に対して好ましいものであるが、本発明のインク組成物に使用する色材は上記色材に特に限定されるものではない。本発明のインク組成物に用いられる染料は、インクの重量に対して、0.1～50質量%が好ましい。

#### 【0058】

溶媒としては、水、水性溶剤、有機溶剤いずれを用いることも可能であるが、水が好ましく用いられる。水としては、金属イオン等を除去したイオン交換水、純水、超純水が好ましい。

#### 【0059】

水は本発明のインク組成物中に好ましくは1～95質量%含有される。さらに好ましくは5～90質量%未満含有される。5～95質量%の範囲では、分散の効果がより顕著であり、機能物質のより均一な分散状態が実現できる。

## 【0060】

水性溶剤の例としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールエーテル類；および、N-メチル-2-ピロリドン、置換ピロリドン、トリエタノールアミン等の含窒素溶媒等を挙げることができる。また、インクの用途としては、紙（被記録媒体）上での乾燥を速めることを目的として、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等の一価アルコール類を用いることもできる。

## 【0061】

水性溶剤は本発明のインク組成物中に好ましくは0.1～50質量％含有される。さらに好ましくは0.5～40質量％未満含有される。0.1～50質量％の範囲では、湿潤の効果がより顕著であり、機能物質のより均一な分散状態が実現できる。

## 【0062】

本発明のインク組成物中に含有される前記ブロックポリマーの含有量は、0.1～90質量％、好ましくは0.5～70質量％が望ましい。ブロックポリマーの量が0.1質量％未満となると、本発明のインク組成物に含まれる顔料を十分に分散させることができない場合があり、90質量％を超えると粘性が大きくなりすぎる場合がある。

## 【0063】

上記インク組成物は刺激に対する応答性を有することができる。その刺激応答性によって、画像を形成する過程で刺激を与えることにより、インク特性を増粘したりすることで良好な定着性を付与することも可能である。その刺激は、温度変化、電磁波への暴露、pHの変化、濃度の変化等のなかから画像を形成する上で適当なものが選択される。

## 【0064】

次に本発明の組成物を増粘する好ましい方法について説明する。本発明は、前記第二の発明の組成物に、水素イオンまたは金属カチオンを接触することにより、該組成物を増粘する方法である。本発明は典型的には水溶液中でミセル形成した前記第一の発明のポリマーと機能物質を有する組成物に、水素イオンまたは多価の金属カチオン（たとえば亜鉛やアルミ、カルシウム、バリウム、ニッケル等のカチオン）を接触し、ミセル粒子を凝集させることにより増粘する方法である。用いられるポリマーはカルボン酸塩等のイオン化したものであるため、例えば十分な量の水素イオンもしくは金属カチオンを接触すれば、イオン性官能基が中和し、ミセル間の親和性が急激に増加し、同時に粘性が大幅に増加する。この方法の好ましい適用例としてはインク組成物である。本発明のインク組成物は以下に説明する画像形成方法、画像形成装置に好ましく適用される。

#### 【0065】

本発明の好ましい形態は、刺激により特性が変化するインク組成物として利用される場合であり、顔料の分散安定性が高く、被記録媒体に付着させたときにじみやフェザリングが改善され、さらには定着性、擦過性に優れた顔料分散インク材料として使用することができる。このため、本発明の顔料分散インク材料としてのインク組成物は、高画質、低消費エネルギー、高速の画像形成材料として利用することができる。

#### 【0066】

本発明のポリマー含有組成物は、種々の刺激に応答してその状態（特性）を変化させることが可能である。本発明では、「刺激」としては、温度の変化；電場の印加；紫外線、可視光線または赤外線のような光（電磁波）への暴露；組成物のpHの変化；化学物質の添加；および組成物の濃度変化などを挙げることができる。

#### 【0067】

本発明のインク組成物は好ましくはインクジェット用インクとして使用することができる。

#### 【0068】

次に、本発明におけるインクジェット用インクの作成方法について説明する。

## 【0069】

## [インクジェット用インクの作成方法]

本発明のインクジェット用インク組成物の作成方法としては、顔料、本発明のブロックポリマー化合物、及び添加剤等をイオン交換水中に加え、分散機を用いて分散させた後、遠心分離機等により粗大粒子を除去し、次いで水または溶剤および添加剤等を添加し、攪拌、混合、濾過を行うものを例として挙げる事ができる。

## 【0070】

分散機としては、例えば、超音波ホモジナイザー、ラボラトリーホモジナイザー、コロイドミル、ジェットミル、ボールミル等があり、これらを単独もしくは組み合わせて用いてもよい。

## 【0071】

また、自己分散顔料を用いた場合においても、上記の方法と同様の操作により作成することができる。

## 【0072】

次に、本発明の画像形成方法について説明する。

## 【0073】

## [画像形成方法]

本発明のインク組成物は、各種印刷法、インクジェット法、電子写真法等の様々な画像形成方法により描画することができ、インクジェット法において用いることが特に好ましい。

## 【0074】

用いられるインクジェット法は、圧電素子を用いたピエゾインクジェット方式や、熱エネルギーを作用させて発泡し記録を行う熱インクジェット方式のような周知の方法であってもよい。また、コンティニユアス型またはオンデマンド型のいずれの方法を用いてもよい。また、本発明のインク組成物は、中間転写体にインクを印字した後、紙等の最終被記録媒体に転写する記録方式に用いることもできる。

## 【0075】

次に、本発明の画像形成装置について説明する。

#### 【0076】

##### [画像形成装置]

本発明のインク組成物は、各種印刷法、インクジェット法、電子写真法等の様々な画像形成方法を利用した画像形成装置に使用でき、インクジェット記録装置において用いることが特に好ましい。

#### 【0077】

本発明のインクジェット用インクを用いるインクジェット記録装置は、圧電素子を用いたピエゾインクジェット方式や、インクに熱エネルギーを作用させてインクに膜沸騰を生じさせ、その圧力でインクを吐出するバブルジェット（R）方式等のようなインクジェット記録装置を含む。

#### 【0078】

図1に、インクジェット記録装置の概略的機能図を示す。50はインクジェット記録装置20の中央処理ユニット（CPU）である。CPU50を制御するためのプログラムは、プログラムメモリ66に記憶されていてもよいし、あるいはいわゆるファームウェアとしてEEPROM（不図示）等の記憶手段に記憶されていてもよい。インクジェット記録装置は、記録データ作成手段（不図示、コンピュータなど）から、プログラムメモリ66に記録データを受容する。記録データは、記録すべき画像あるいは文字の情報そのものでもよいし、それら情報の圧縮されたものでもよいし、または符号化された情報であってもよい。圧縮または符号化された情報を処理する場合には、CPU50に伸長または展開を行わせて記録すべき画像あるいは文字の情報を得ることができる。Xエンコーダ62（例えば、X方向または主走査方向に関する）およびYエンコーダ64（例えば、Y方向または副走査方向に関する）を設けて、被記録媒体に対するヘッドの相対位置をCPU50に通知することができる。

#### 【0079】

CPU50は、プログラムメモリ66、Xエンコーダ62およびYエンコーダ64の情報に基づいて、画像を記録するための信号をXモータ駆動回路52、Yモータ駆動回路54およびヘッド駆動回路60に送信する。Xモータ駆動回路5

2はX方向駆動モータ56を、Yモータ駆動回路54はY方向駆動モータ58をそれぞれ駆動し、ヘッド70を被記録媒体に対して相対的に移動させ、記録位置に移動させる。ヘッド駆動回路60は、ヘッド70が記録位置に移動した時点で、各色インク組成物(Y、M、C、K)あるいは刺激を付与するための物質の吐出を行わせるための信号をヘッド70に送信し、記録を行う。ヘッド70は、単色のインク組成物を吐出するためのものであってもよいし、複数種のインク組成物を吐出するためのものであってもよいし、あるいは刺激となる刺激付与物質を吐出する機能を併せて有していてもよい。

#### 【0080】

##### 【実施例】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

#### 【0081】

##### (実施例1)

##### <ブロックポリマーの合成>

イソブチルビニルエーテル(IBE: Aブロック)と2-メトキシエトキシビニルエーテル(MOVE: Bブロック)と6-(2-ビニルオキシ)エトキシカプロン酸エチル(VEEtPenCOEt: Cブロック)からなるトリブロックポリマーの合成。

#### 【0082】

三方活栓を取り付けたガラス容器内を窒素置換した後、窒素ガス雰囲気下25℃に加熱し吸着水を除去した。系を室温に戻した後、IBE 10 mmol (ミリモル)、酢酸エチル 16 mmol、1-イソブトキシエチルアセテート 0.05 mmol、及びトルエン 11 mlを加え、反応系を冷却した。系内温度が0℃に達したところでエチルアルミニウムセスキクロリド(ジエチルアルミニウムクロリドとエチルアルミニウムジクロリドとの等モル混合物)を0.2 mmol加え重合を開始した。分子量を時分割に分子ふるいカラムクロマトグラフィー(GPC)を用いてモニタリングし、Aブロックの重合の完了を確認した。

#### 【0083】

次いで、BブロックのMOVEを10mmol添加し、重合を続行した。GPCを用いるモニタリングによって、Bブロックの重合の完了を確認した後、10mmolのCブロックを添加して、重合を続行した。20時間後、重合反応を停止した。重合反応の停止は、系内に0.3質量%のアンモニア/メタノール水溶液を加えて行った。反応混合物溶液をジクロロメタンにて希釈し、0.6M塩酸で3回、次いで蒸留水で3回洗浄した。得られた有機相をエバポレーターで濃縮・乾固し、真空乾燥させたものを、セルロースの半透膜を用いてメタノール溶媒中透析を繰り返し行い、モノマー性化合物を除去し、目的物であるトリブロックポリマーを得た。化合物の同定は、NMRおよびGPCを用いて行った。 $M_n = 46300$ 、 $M_w/M_n = 1.36$ であった。重合比はA:B:C=200:200:90であった。

#### 【0084】

さらにここで得られたブロックポリマーをジメチルフォルムアミドと水酸化ナトリウム水混合溶液中で加水分解し、Cブロック成分が加水分解され、ナトリウム塩化されたトリブロックポリマーを得た。化合物の同定は、NMRおよびGPCを用いて行った。

#### 【0085】

さらに水分散液中で0.1Nの塩酸で中和してC成分がフリーのカルボン酸になったトリブロックポリマーを得た。化合物の同定は、NMRおよびGPCを用いて行った。

#### 【0086】

##### (実施例2)

イソブチルビニルエーテルと $CH_2=CHOCH_2CH_2OPhPh$ :(IBVE-r-VEEtPhPh:Aブロック)と2-メトキシエトキシビニルエーテル(MOVE:Bブロック)と6-(2-ビニルオキシ)エトキシカプロン酸エチル(VEEtPenCOOEt:Cブロック)からなるトリブロックポリマーの合成。

#### 【0087】

三方活栓を取り付けたガラス容器内を窒素置換した後、窒素ガス雰囲気下25

0℃に加熱し吸着水を除去した。系を室温に戻した後、IBVE 2.5 mmol (ミリモル)、VEEtPhPhを2.5 mmol、酢酸エチル 16 mmol、1-イソブトキシエチルアセテート 0.05 mmol、及びトルエン 11 mlを加え、反応系を冷却した。系内温度が0℃に達したところでエチルアルミニウムセスキクロリド (ジエチルアルミニウムクロリドとエチルアルミニウムジクロリドとの等モル混合物) を0.2 mmol 加え重合を開始した。分子量を時分割に分子ふるいカラムクロマトグラフィー (GPC) を用いてモニタリングし、Aブロックの重合の完了を確認した。

#### 【0088】

次いで、BブロックのMOVEを10 mmol 添加し、重合を続行した。GPCを用いるモニタリングによって、Bブロックの重合の完了を確認した後、10 mmol のCブロック成分を添加して、重合を続行した。24時間後、重合反応を停止した。重合反応の停止は、系内に0.3質量%のアンモニア/メタノール水溶液を加えて行った。反応混合物溶液をジクロロメタンにて希釈し、0.6M塩酸で3回、次いで蒸留水で3回洗浄した。得られた有機相をエバポレーターで濃縮・乾固し、真空乾燥させたものを、セルロースの半透膜を用いてメタノール溶媒中透析を繰り返して行い、モノマー性化合物を除去し、目的物であるトリブロックポリマーを得た。化合物の同定は、NMRおよびGPCを用いて行った。 $M_n = 33600$ 、 $M_w/M_n = 1.38$ であった。重合比はA:B:C=100:200:80であった。Aブロック内の2種のモノマーの重合比は1:1であった。

#### 【0089】

さらにここで得られたブロックポリマーをジメチルフォルムアミドと水酸化ナトリウム水混合溶液中で加水分解し、Cブロック成分が加水分解され、ナトリウム塩化されたトリブロックポリマーを得た。化合物の同定は、NMRおよびGPCを用いて行った。

#### 【0090】

さらに水分散液中で0.1Nの塩酸で中和してC成分がフリーのカルボン酸になったトリブロックポリマーを得た。化合物の同定は、NMRおよびGPCを

用いて行った。

#### 【0091】

##### (実施例3)

実施例1で得たカルボン酸塩型のブロックポリマー26質量部と脂溶性染料オイルブルーN(商品名同じ、アルドリッチ社製)10質量部をジメチルフォルムアミドに共溶解し、蒸留水400質量部を用いて水相へ変換しインク組成物を得た。10日間放置したが、オイルブルーは分離沈殿しなかった。

#### 【0092】

##### (実施例4)

実施例2で得たカルボン酸塩型のブロックポリマー26質量部と脂溶性染料オイルブルーN(商品名同じ、アルドリッチ社製)10質量部をジメチルフォルムアミドに共溶解し、蒸留水400質量部を用いて水相へ変換しインク組成物を得た。10日間放置したが、オイルブルーは分離沈殿しなかった。

#### 【0093】

##### (実施例5)

インクジェットプリンタ(商品名BJF800、キヤノン社製)の印刷ヘッドに実施例3で作成したインクを充填し記録した。記録1分後に印刷部をラインマーカーで強く3回こすったが、青色の尾引きは全く無く、非常に定着性がよいことがわかった。

#### 【0094】

##### (実施例6)

実施例2の分散液に2N塩酸を加えpHを3にしたところ、組成物の粘度をレオジカ社製DAR100で測定したところ、320cpsとなり、大きく増粘した。増粘する前の組成物の粘度は、検出限界以下で10cps以下であった。実施例5で行なった印字試験を、塩酸を噴霧した普通紙に対して行なったところきれいに印字できた。さらにラインマーカーで強くこすったが、青色のインクは尾引かず、良好な定着性を持ち耐水性が良好なことがわかった。

#### 【0095】

##### (比較例1)

黒色の自己分散顔料（商品名CAB-0-JET300、キャボット社製）5質量部、界面活性剤（ノニオンE-230、日本油脂社製）0.5質量部、エチレングリコール5質量部、及びイオン交換水89.5質量部を混合し、インク組成物を調製した。該インク組成物を用いて、実施例5と同様に記録し、記録1分後に印刷部を強くラインマーカーで一回こすったところ、黒色の尾引きが観察された。

#### 【0096】

##### 【発明の効果】

以上説明した様に、本発明によれば、機能物質を溶媒に良好に分散することができるブロックポリマー化合物を提供することができる。

#### 【0097】

また、本発明によれば、該ブロックポリマー化合物を用いて、良好な分散性を有するポリマー含有組成物及びインク組成物を提供することができる。

#### 【0098】

また、本発明によれば、良好な分散性を有する上記の組成物を使用した画像形成方法および画像形成装置を提供することができる。

##### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

本発明の画像形成装置の概略の機構を示す図である。

##### 【符号の説明】

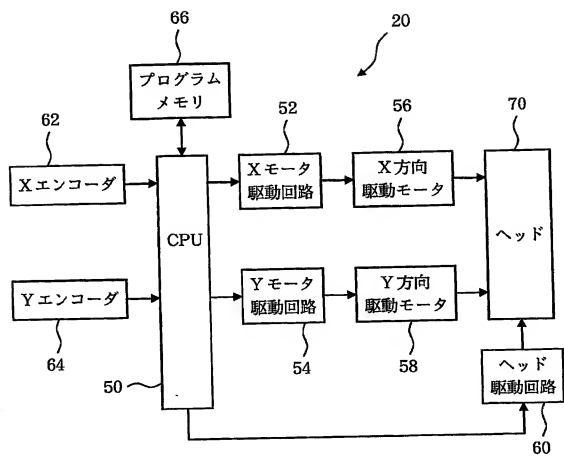
- 20 インクジェット記録装置
- 50 CPU
- 52 Xモータ駆動回路
- 54 Yモータ駆動回路
- 56 X方向駆動モータ
- 58 Y方向駆動モータ
- 60 ヘッド駆動回路
- 62 Xエンコーダ
- 64 Yエンコーダ

66 プログラムメモリ

70 ヘッド

【書類名】 図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 色材を溶媒に良好に分散することができるブロックポリマー化合物及びそれを含有するインク組成物を提供する。

【解決手段】 少なくとも3つ以上のブロックセグメントを持つブロックポリマーからなり、該ブロックポリマーの少なくとも1つのブロックセグメント中に、側鎖に脂肪族カルボン酸、脂肪族カルボン酸エステルおよび脂肪族カルボン酸塩から選ばれる少なくとも1種を有する繰り返し単位構造を含有することを特徴とするブロックポリマー化合物、それを用いた組成物、及び画像形成方法、画像形成装置。

【選択図】 なし

特願2002-283447

出願人履歴情報

識別番号

[000001007]

1. 変更年月日

1990年 8月30日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

氏 名

キャノン株式会社